

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-071286

(43)Date of publication of application : 11.03.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/42
B01D 53/86
B01J 23/44
B01J 23/46
B01J 23/52
B01J 23/63
B01J 23/745
B01J 23/755
F01N 3/10

(21)Application number : 2001-266291

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 03.09.2001

(72)Inventor : SASAKI SHIGERU
SUZUKI KENICHIRO
HAYASHI HIROAKI

(54) CATALYST FOR CLEANING HARMFUL GAS AT LOW TEMPERATURE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst for cleaning a harmful gas at a low temperature, whereby the harmful gas such as an aldehyde in air or NO_x and CO in an exhaust can be removed more reliably at ordinary temperature or even at a temperature lower than the conventional.

SOLUTION: There is provided a catalyst for cleaning a harmful gas at a low temperature comprising at least one carrier selected from the group consisting of metal oxides and carbonaceous materials and metallic ultramicroparticles carried by the carrier, wherein the ionization potential X [eV] of the metallic ultramicroparticles in the state carried by the carrier, and that Y [eV] of the metallic microparticles in the state singly carried by the carrier satisfy the relationships (1): $(Y-X) \geq 0.2$.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-71286

(P2003-71286A)

(43) 公開日 平成15年3月11日 (2003.3.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/42		B 0 1 J 23/42	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86		23/44	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/44		23/46	3 0 1 A 4 G 0 6 9
23/46	3 0 1	23/52	A
23/52		F 0 1 N 3/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-266291(P2001-266291)

(22) 出願日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 佐々木 慈

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 賢一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温有害ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】 空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等といった有害ガスを常温あるいは従来よりも低温であってもより確実に浄化することが可能な低温有害ガス浄化触媒の提供。

【解決手段】 金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の担体と、該担体に担持される金属超微粒子とからなる低温有害ガス浄化触媒であって、担体に担持されている状態における金属超微粒子のイオン化ポテンシャルX [eV] と、単独で存在している状態における前記金属のイオン化ポテンシャルY [eV] とが下記式 (1) : (Y-X) ≥ 0.2 …

(1) の条件を満たしていることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の担体と、該担体に担持される金属超微粒子とからなる低温有害ガス浄化触媒であって、前記担体に担持されている状態における前記金属超微粒子のイオン化ポテンシャルX[eV]と、単独で存在している状態における前記金属のイオン化ポテンシャルY[eV]とが下記式(1)の条件を満たしていることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒。

$$(Y-X) \geq 0.2 \cdots (1)$$

【請求項2】 前記金属酸化物が、遷移金属、Al及びSiからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物であり、前記炭素質材料が、活性炭又は黒鉛類似の炭素骨格構造を有する材料であり、前記金属超微粒子が遷移金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属からなる5nm以下の平均粒径を有する超微粒子である、ことを特徴とする請求項1に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記金属酸化物が、Ti, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cuからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物からなる1000μm以下の平均粒径を有する粒子であり、前記炭素質材料が、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選択される少なくとも一種の炭素質材料からなる1000μm以下の平均粒径を有する粒子であり、前記金属超微粒子が、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Mn, Fe, Niからなる群から選択される少なくとも一種の金属の超微粒子である、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低温有害ガス浄化触媒に関するものであり、より詳しくは、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等を低温であっても浄化することが可能な低温有害ガス浄化触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、人間を取り巻く環境に存在し得る成分であって人体に影響を及ぼす可能性のある有害ガスの存在が問題視されるようになってきており、例えば建築資材等から空気中に発散するアルデヒド類や、排ガス中の有害成分であるNO_xやCOをより低温で確実に浄化することが可能な技術の開発が望まれている。

【0003】 このような背景の下で、有害ガスを浄化するための各種の触媒が開発されており、例えば特開平8-24653号公報には、γ-アルミナ、チタニア、ジルコニア等の多孔質無機酸化物に白金金属を含浸法、沈澱法、ゾル-ゲル法等によって担持せしめた第1の触

媒と多孔質無機酸化物に銀化合物を担持せしめた第2の触媒とを備えた排ガス浄化触媒が記載されている。

【0004】 また、特開平8-52351号公報には、チタニアを主成分とする担体に主触媒活性金属成分として白金族金属、助触媒成分として酸化ホウ素を含浸法で担持せしめた揮発性有機塩素化合物分解用触媒が開示されている。

【0005】 更に、本発明者らによる国際公開第WO99/10167号公報には、活性炭等の多孔質炭素や多孔質シリカ等の多孔質金属酸化物に貴金属金属等を超臨界流体を用いて担持せしめた金属担持物が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らは、上記の特開平8-24653号公報に記載の排ガス浄化触媒であっても、150～650℃で排ガス中の窒素酸化物を還元できるととどまり、排ガス中の有害成分であるNO_xやCOをエンジン始動時（コールドスタート時）のように排ガス温度が低い時からより確実に浄化するためには十分なものではないということを見出した。

【0007】 また、前述の特開平8-52351号公報に記載の触媒は400～500℃で揮発性有機塩素化合物を分解するものであり、空気中や排ガス中の有害成分を低温で浄化するためには十分なものではなかった。一方、チタニアに白金を担持せしめた触媒は、NO_xの分解やCOの酸化反応に触媒活性を示し、その触媒活性が光の照射により促進されるいわゆる光触媒としての機能が知られている。

【0008】 しかしながら、かかる光触媒に対しては光を照射しないと十分な触媒活性が得られないため、空気中や排ガス中の有害成分の浄化のように必ずしも光を照射できる状態にあるとは限らない場合には適用が困難であった。

【0009】 更に、前述の国際公開第WO99/10167号公報においては、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等を低温で浄化するための低温有害ガス浄化触媒としてかかる金属担持物を用いることについては何ら開示も示唆もなされていなかった。

【0010】 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等といった有害ガスを常温あるいは従来よりも低温であってもより確実に浄化することが可能な低温有害ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の担体と、該担体に担持される金属超微粒子とからなる触媒

において、担体に担持されている金属超微粒子を構成する金属のイオン化ポテンシャルと触媒活性との相関に着目すると、担体に担持されている状態における金属超微粒子のイオン化ポテンシャルが単独で存在している状態における金属超微粒子を構成する金属のイオン化ポテンシャルよりも 0.2 eV 以上低エネルギー側にシフトさせることによって、常温であっても空気中のアルデヒド類を十分に浄化する触媒活性を得ることが可能となり、また 200℃ 以下という低温であっても排ガス中の NO_x、SO_x 及び CO を十分に浄化する触媒活性を得ることが可能となることを見出し、本発明に到達した。

【0012】すなわち、本発明は、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の担体と、該担体に担持される金属超微粒子とからなる低温有害ガス浄化触媒であって、担体に担持されている状態における金属超微粒子のイオン化ポテンシャル X [eV] と、単独で存在している状態における前記金属のイオン化ポテンシャル Y [eV] とが下記式 (1) の条件を満たしていることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒を提供する。

$$(Y-X) \geq 0.2 \dots (1)$$

【0013】ここで、本発明において、「担体に担持されている状態における金属超微粒子のイオン化ポテンシャル X」（以下、金属超微粒子のイオン化ポテンシャル X という）とは、触媒に光を波長（エネルギー）を変化させながら照射した際に、金属超微粒子から光電子が放出され始めるときの限界の光電子放出エネルギーの値を示す。

【0014】また、「単独で存在している状態における前記金属のイオン化ポテンシャル Y」（以下、前記金属のイオン化ポテンシャル Y という）とは、金属単結晶に光をその波長を変化させながら照射した際に、金属から光電子が放出され始めるときの限界の光電子放出エネルギーの値を示す。

【0015】更に、本発明において、イオン化ポテンシャル X とイオン化ポテンシャル Y とは共に同一の外部環境条件の下で測定される値を示す。従って、イオン化ポテンシャル X とイオン化ポテンシャル Y とを測定する際には、例えば、イオン化ポテンシャル X とイオン化ポテンシャル Y とを共に真空中で測定してもよく、例えば、イオン化ポテンシャル X とイオン化ポテンシャル Y とを共に大気中で測定してもよい。

【0016】なお、上記本発明の触媒により常温であっても空気中のアルデヒド類が十分に浄化され、また 200℃ 以下という低温であっても排ガス中の NO_x、SO_x 及び CO が十分に浄化される理由は定かではないが、本発明者らは以下のように考えている。

【0017】すなわち、イオン化ポテンシャル X と、イオン化ポテンシャル Y とが式 (1) の条件を満たしている触媒の場合、例えば、金属酸化物又は炭素質材料から

なる担体中の格子酸素の状態が変化して酸素欠陥を生じ易くなり、この酸素欠陥に空気中の酸素が吸着してイオンやラジカルといった活性酸素種等の反応活性種が生成し、この触媒作用と担体に担持されている金属超微粒子の触媒作用との相乗効果によってこれまでに実現することができなかった低温での優れた有害物質の分解活性が発現しているものと本発明者らは考えている。

【0018】本発明の触媒により、外部から多量のエネルギーを反応系に投入することなくマイルドな反応条件のもとで空気中のアルデヒド類、硫黄を含む臭気物質及び窒素を含む臭気物質、並びに、排ガス中の NO_x、SO_x 及び CO 等の有害ガスの分解反応を進行させることができる。すなわち、専用の加熱手段や光源等の外部エネルギーを反応系に投入する手段を特別に用いることなく有害ガスの分解反応を進行させることができる。

【0019】また、本発明にかかる金属酸化物としては、遷移金属、Al 及び Si からなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物であることが好ましく、炭素質材料としては、活性炭又は黒鉛類似の炭素骨格構造を有する材料であることが好ましく、金属超微粒子としては、遷移金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属からなる 5 nm 以下の平均粒径を有する超微粒子であることが好ましい。このような金属超微粒子と金属酸化物又は炭素質材料との組み合わせによれば、有害ガスの浄化がより効率良く進行する傾向にある。

【0020】ここで、本明細書において「遷移金属」とは、IUPAC が提唱している長周期型周期表における 3~11 族に属する元素を示す。また、本明細書において「金属酸化物」を構成する「金属」の範疇に「半金属元素」も含めることとする。

【0021】更に、本発明にかかる金属酸化物としては、Ti, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu からなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物からなる 1000 μm 以下の平均粒径を有する粒子であることが好ましく、炭素質材料としては、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選択される少なくとも一種の炭素質材料からなる 1000 μm 以下の平均粒径を有する粒子であることが好ましく、金属超微粒子としては、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Mn, Fe, Ni からなる群から選択される少なくとも一種の金属の超微粒子であることが好ましい。このような金属超微粒子と金属酸化物又は炭素質材料との組み合わせによれば、有害ガスの浄化が更に確実に効率良く進行する傾向にある。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0023】本発明の低温有害ガス浄化触媒は、先に述べたように金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選

択される少なくとも一種の担体と、該担体に担持される金属超微粒子とからなる低温有害ガス浄化触媒であって、金属超微粒子のイオン化ポテンシャルXと、前記金属のイオン化ポテンシャルYとが前述の式(1)の条件を満たしていることを特徴とするものである。

【0024】すなわち、本発明の触媒は、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の担体と式(1)の条件を満たす金属超微粒子とが共存したものである。その共存の形態は、上記物質を担体としてその担体に金属超微粒子を担持せしめたものでも、両者が混合したもの等でもよいが、前者の方が触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましい。また、上記物質が粒子の形態であると、触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましい。

【0025】このような金属酸化物としては、遷移金属、Al及びSiからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物であることが好ましく、具体的には、貴金属元素(Pt, Pd, Rh, Ru, Au等)、卑金属元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W等)、メタロイド元素(Si, Ge, As, Sb等)の酸化物が挙げられる。

【0026】更に、上記の酸化物の中でもTi, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cuからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物が好ましく、酸化チタン、アルミナ、酸化ケイ素、酸化セリウム、ゼオライト、ジルコニア、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化銅がより好ましい。なお、本発明にかかる金属酸化物は、ゼオライト、酸化チタン—ジルコニア、酸化セリウム—ジルコニアのように複数の金属元素を含有していてもよく、更に非金属元素を含んでもよい。

【0027】このような金属酸化物を担体として使用することにより、担体自体も触媒として作用し、特に金属超微粒子との相乗効果によって低温における有害ガスの浄化が十分に達成される。

【0028】本発明にかかる金属酸化物は、好ましくは1000 μ m以下、より好ましくは100 μ m~10nm、特に好ましくは10 μ m~10nm、の平均粒径を有する粒子である。平均粒径が1000 μ mを超えると粒子の表面積が低下し、十分な触媒活性が得られない傾向にある。また、金属酸化物の比表面積は1~1000m²/g程度であることが好ましく、平均粒径が比較的大きい場合は多孔質粒子であることが好ましい。

【0029】また、炭素質材料としては、活性炭又は黒鉛類似の炭素骨格構造を有する材料であることが好ましく、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン(難黒鉛化炭素)、ソフトカーボン(易黒鉛化炭素)であることがより好ましい。このような炭素質材料

を使用した場合も、担体自体が触媒として作用し、特に金属超微粒子との相乗効果によって低温における有害ガスの浄化が十分に達成される。

【0030】本発明にかかる炭素質材料は、好ましくは1000 μ m以下、より好ましくは100 μ m~10nm、特に好ましくは10 μ m~10nm、の平均粒径を有する粒子である。平均粒径が1000 μ mを超えると粒子の表面積が低下し、十分な触媒活性が得られない傾向にある。また、炭素質材料の比表面積は1~4000m²/g程度であることが好ましく、多孔質粒子であることが好ましい。

【0031】上記本発明にかかる担体の形状は特に制限はなく、粉末状、ペレット状、モノリス状、板状、繊維状等の形状を使用条件に応じて選択することができる。

【0032】本発明の触媒は、上記担体に前述の式(1)の条件を満たす金属超微粒子を共存せしめたものである。この金属超微粒子を構成する金属としては、遷移金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属であることが好ましく、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Mn, Fe, Niであることがより好ましい。更に、これらの中でも、貴金属元素(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag)が好ましく、白金族元素(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)がより好ましい。

【0033】このような金属の超微粒子を前記担体と共存させて使用することにより、金属超微粒子の触媒作用と前記担体の触媒作用との相乗効果によって低温における有害ガスの浄化が十分に達成される。

【0034】本発明にかかる金属超微粒子は平均粒径が5nm以下であることが好ましく、より好ましくは2nm以下、特に好ましくは1nm以下の平均粒径を有する超微粒子である。このように本発明の触媒においては、金属酸化物又は炭素質材料に担持される金属微粒子を平均粒径5nm以下という超微粒子とすることにより、より確実に常温であっても空気中のアルデヒド類を十分に浄化することが可能となり、また200℃以下という低温であっても排ガス中のNO_x及びCOを十分に浄化することが可能となる。

【0035】なお、本発明にかかる金属超微粒子は、金属酸化物等の金属化合物を一部に含有していてもよいが、より触媒活性が強まることから金属単体であることが好ましい。

【0036】上記本発明の触媒により常温であっても空気中のアルデヒド類が十分に浄化され、また200℃以下という低温であっても排ガス中のNO_x及びCOが十分に浄化される理由は定かではないが、金属超微粒子のイオン化ポテンシャルXと、前記金属のイオン化ポテンシャルYとが前述の式(1)の条件を満たしている触媒の場合、例えば、金属酸化物又は炭素質材料からなる担体中の格子酸素の状態が変化して酸素欠陥を生じ易くなり、この酸素欠陥に空気中の酸素が吸着してイオンやラ

10

20

30

40

50

ジカルといった活性酸素種等の反応活性種が生成し、この触媒作用と担体に担持されている金属超微粒子の触媒作用との相乗効果によって有害物質の分子内結合が切断され易くなり、これまでに実現することができなかった低温での優れた有害物質の分解活性が発現しているものと本発明者らは考えている。

【0037】本発明の触媒中の金属超微粒子の含有率は、触媒の全質量を基準にして0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましく、0.2～2質量%であることが特に好ましい。金属超微粒子の含有率が0.01質量%未満では、金属超微粒子による触媒作用が十分に得られない傾向にある。

【0038】また、本発明の触媒においては、前記金属酸化物が光増感作用を有する金属酸化物であり、かつ、前記金属超微粒子が前述の式(1)の条件を満たすとともに好ましくは5nm以下、より好ましくは2nm以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子であることが好ましい。

【0039】このような光増感作用を有する金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化銅、酸化鉄、酸化セリウム、酸化ニオブ、酸化タングステンが挙げられ、酸化チタンが特に好ましい。

【0040】このように光の照射によって触媒活性が促進されるいわゆる光増感作用を有する金属酸化物に好ましくは5nm以下、より好ましくは2nm以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子を担持せしめて有害ガスの分解反応の触媒として使用することにより、光を照射しない状態であっても高い触媒活性をより確実に得ることが可能となることが本発明者らにより見出された。かかる知見は従前のいわゆる光触媒に関する当業者の常識を覆すものであり、光の照射なしで光触媒の触媒活性を増長させる手法として極めて有用な手法である。

【0041】更に、本発明の触媒においては、前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が前述の式(1)の条件を満たすとともに好ましくは5nm以下、より好ましくは2nm以下の平均粒径を有する平均粒径を有する白金超微粒子であることが特に好ましい。

【0042】このような組み合わせとすることによって、常温(好ましくは-20～80℃)でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して非常に高い触媒活性を示す「常温空気浄化用触媒」、あるいは、200℃以下という低温でかつ光を照射しない状態であっても排ガス中のNO_xの分解反応及びCOの酸化反応に対して高い触媒活性を示す「低温排ガス浄化用触媒」が得られる傾向にある。

【0043】上記担体に前述の式(1)で表される条件を満たす金属超微粒子を共存せしめる方法としては、以下に説明するいわゆる高温高压法かいわゆる超臨界法が特に好ましい。

【0044】すなわち、高温高压法とは、1.013×10⁶Pa(10atm)以上、より好ましくは1.520×10⁶Pa(15atm)以上、の圧力下でかつその圧力下における沸点以上の温度に維持された高温高压流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめる方法である。

【0045】より具体的には、金属及び／又は金属前駆体と溶媒とを含む溶液をその溶媒が上記の高温高压流体になる状態で担体に接触させることにより担体表面に金属及び／又は金属前駆体を担持させる方法であり、その後に必要なに応じて後述する焼成処理及び／又は還元処理を施すことによって本発明の触媒が得られる。

【0046】このような高温高压流体は、液体に近い溶解能力と、気体に近い拡散性及び粘性を有する傾向にあるため、担体の孔の深部や非常に微細な口径の孔にも、金属を迅速にかつ均一に微細な状態で浸透させることができる。なお、上記の溶解能力は、温度、圧力、エントレナー(添加物)等によって調整できる。従って、このような高温高压流体を用いることによって金属が好ましくは5nm以下、より好ましくは2nm以下という超微細な粒子サイズでかつ均一な圧力下で均一に分散して担持されるため、触媒活性がより向上する傾向にある。

【0047】また、超臨界法とは、本発明者らによる国際公開番号WO99/10167号公報に記載の超臨界流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめる方法である。より具体的には、金属及び／又は金属前駆体と溶媒とを含む溶液をその溶媒が超臨界流体になる状態で担体に接触させることにより担体表面に金属及び／又は金属前駆体を担持させる方法であり、その後に必要なに応じて後述する焼成処理及び／又は還元処理を施すことによって本発明の触媒が得られる。

【0048】ここで、超臨界流体とは臨界温度以上に加熱された流体を意味する。したがって、溶媒が超臨界流体になる状態とは、溶媒の臨界温度以上に溶媒が加熱された状態を意味する。圧力に関しては特に制限はないが、臨界圧力以上とすることが好ましい。このような超臨界流体は、液体と同等の溶解能力と、気体に近い拡散性及び粘性を有するため、担体の孔の深部や非常に微細な口径の孔にも、金属を迅速にかつ均一に微細な状態で浸透させることができる。

【0049】なお、上記の溶解能力は、温度、圧力、エントレナー(添加物)等によって調整できる。従って、このように超臨界流体を用いることによって金属が好ましくは5nm以下、より好ましくは2nm以下という超微細な粒子サイズでかつ金属単体として均一に分散して担持されるため、触媒活性が更に向上する傾向にある。

【0050】なお、上記のようにして金属及び／又は金属前駆体を担体に担持せしめた後、必要なに応じて窒素もしくは空気中での焼成処理、及び／又は、水素もしくは

一酸化炭素もしくは炭化水素（メタン、アセトアルデヒド等）含有雰囲気中での還元処理を施すことが好ましい。このような焼成処理、還元処理の条件は特に制限されないが、例えば200～800℃の温度で1～10時間加熱するといった条件が採用される。

【0051】また、金属前駆体としては、金属のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、アセチルアセトナート、テトラアンミン塩、アルコキシド等が用いられる。

【0052】更に、このような高温高圧流体又は超臨界流体となる溶媒としては特に制限はないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のモノオール；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；アセトン、アセチルアセトン等のケトン；ジメチルエーテル等のエーテル；二酸化炭素；水；アンモニア；塩素；クロロホルム；フレオン類等を挙げることができる。

【0053】また、金属及び／又は金属前駆体の流体への溶解度を高めるために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセトン、エチルメチルケトン、アセチルアセトン等のケトン；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナーとして用いることができる。

【0054】本発明の触媒の使用方法は特に制限されず、例えば処理対象となる有害ガスを含む気体と触媒とをバッチ式あるいは連続的に接触させることによって触媒による有害ガスの浄化が達成される。処理対象となる有害ガスとしては、空気中のVOC類(Volatile Organic Chemicals)、特にアルデヒド類、アミン類、メルカプタン類；空气中及び排ガス中のNO_x、CO、HC、SO_x；またSVOC類(Semi Volatile Organic Chemicals)として挙げられるフタル酸エステル類、アルキルフェノール類、クロロフェノール類が挙げられる。

【0055】また、本発明の触媒を使用する場合の反応条件は特に制限されないが、前述の通り従来より低温において有害ガスの浄化を行なえようになるため、触媒による浄化処理可能温度の下限が従来より下がることとなる。

【0056】なお、効率良く浄化できる温度領域は使用する触媒と処理対象となる有害ガスとの組み合わせにより相違するため、実際の処理温度はその組み合わせに応じて好ましくは-20℃～500℃の間で適宜選択される。例えば、空気中のアルデヒド類を対象とする場合は好ましくは0～80℃の処理温度で浄化することが可能となり、また、排ガス中のNO_x及びCOを対象とする場合は好ましくは150～200℃の処理温度で浄化することが可能となる。

【0057】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定

されるものではない。

【0058】（実施例1）白金アセチルアセトナート500mgをアセトン5mLに溶解させ、これをオートクレーブ中に導入し、更にチタニア粉末（Sachtleben Chemie GMBH製、UV100）1g及びドライアイス30gを入れ、オートクレーブを密閉した後に温度150℃、圧力300kg/cm²に加熱加圧して2時間保持し、二酸化炭素を超臨界流体とした状態でチタニア粉末に白金アセチルアセトナートを担持せしめた。次いで、このチタニア粉末を、105℃にて1時間保持して乾燥し、チタニア上に白金を担持した表1に示す触媒（白金量1.3質量%）を得た。

【0059】なお、担体粒子及び担持されている金属の平均粒径はTEM観察、SEM観察あるいはX線回折から求めた。X線回折により粒子径を求める場合は、理学電機製X線回折装置RAD-Bを使用し、下記手法により実施した。

【0060】すなわち、触媒を硝子製試料セルに詰め、グラフアイトモノクロメータで単色化したCuK α を線源とし、反射式ディフラクトメータ法によって広角X線回折強度曲線を測定した。そして、粒子径（格子面に垂直方向の結晶の厚さ）Lcを、その格子面による回折線の半値幅 β 、波長 λ 、Bragg角 θ に基づいて以下のScherrerの式：

$$Lc = K \lambda / \beta \cos \theta$$

（但し、 $K=0.90$ ）により求めた。

【0061】（実施例2）白金アセチルアセトナート500mgをアセトン5mLに溶解させ、これをオートクレーブ中に導入し、更に実施例1と同様のチタニア粉末1g及び水5gを入れ、オートクレーブを密閉した後に温度200℃、圧力15気圧（ 1.520×10^6 Pa）に加熱加圧して1週間保持し、水熱法によりチタニア粉末に白金アセチルアセトナートを担持せしめた。すなわち、水を高温高圧流体とした状態でチタニア粉末に白金アセチルアセトナートを担持せしめた。次いで、このチタニア粉末を、105℃にて1時間保持して乾燥し、チタニア上に白金を担持した表1に示す触媒（白金量0.05質量%）を得た。

【0062】（実施例3～7）白金の担持量を表1に示す量にした以外は実施例2と同様にして表1に示す触媒（白金量0.2～7.0質量%）を得た。

【0063】（実施例8）白金アセチルアセトナートに代えてパラジウムアセチルアセトナート500mgを使用した以外は実施例1と同様にしてチタニア上にパラジウムを担持した表1に示す触媒（パラジウム量1.3質量%）を得た。

【0064】（実施例9）白金アセチルアセトナートに代えてパラジウムアセチルアセトナート500mgを使用した以外は実施例2と同様にしてチタニア上にパラジウムを担持した表1に示す触媒（パラジウム量0.5質量%）を得た。

10

20

30

40

50

【0065】（実施例10～12）白金アセチルアセトナートに代えて、

実施例10：ルテニウムアセチルアセトナート500mg

実施例11：鉄アセチルアセトナート500mg

実施例12：ニッケルアセチルアセトナート500mg
を使用した以外は実施例1と同様にしてチタニア上にロジウム、ルテニウム、鉄又はニッケルを担持した表1に示す触媒（金属担持量は全て1.3質量%）を得た。

【0066】（実施例13）白金アセチルアセトナートに代えて塩化金酸500mgを使用した以外は実施例2と同様にしてチタニア上に金を担持した表1に示す触媒（金量0.5質量%）を得た。

【0067】（実施例14）チタニア粉末に代えてγ-アルミナ粉末（日揮ユニバーサル社製）1gを使用した以外は実施例1と同様にしてγ-アルミナ上に白金を担持した表1に示す触媒（白金量1.3質量%）を得た。

【0068】（実施例15～17）チタニア粉末に代えて、

実施例15：酸化ケイ素粉末（富士シリシア社製）1g

実施例16：酸化セリウム粉末（和光純薬社製）1g

実施例17：活性炭（比表面積1500m²/g、キャタラー社製）1g

を使用した以外は実施例1と同様にして酸化ケイ素、酸化セリウム又は活性炭上に白金を担持した表1に示す触媒（白金量は全て1.3質量%）を得た。

【0069】（比較例1）実施例1と同様のチタニア粉末1gを白金アンミン塩水溶液（白金含有量1.32g/L、田中貴金属社製）10mL中に浸漬し、チタニア粉末に白金のアンミン塩を担持せしめた。次いで、このチタニア粉末を、250℃にて5時間保持して乾燥した後、空气中500℃にて2時間焼成し、更に水素中300℃にて3時間保持して還元せしめ、チタニア上に白金を担持した表1に示す触媒（白金量1.3質量%）を得た。

【0070】（比較例2）チタニア粉末に代えてγ-アルミナ粉末（日揮ユニバーサル社製）1gを使用した以外は比較例1と同様にしてγ-アルミナ上に白金を担持した表1に示す触媒（白金量1.3質量%）を得た。

【0071】（比較例3～7）比較例1で用いた白金アンミン塩水溶液に代えて、

比較例3：ジニトロジアンミンパラジウム水溶液（パラジウム含有量1.30g/L、田中貴金属社製）10mL

比較例4：塩化ルテニウム水溶液（ルテニウム含有量1.30g/L、田中貴金属社製）10mL

比較例5：塩化鉄（和光純薬社製）水溶液（鉄含有量1.30g/L、田中貴金属社製）10mL

比較例6：塩化ニッケル（和光純薬社製）水溶液（ニッケル含有量1.30g/L、田中貴金属社製）10mL

比較例7：塩化金酸四水和物（ナカライテスク社製）

0.5gの水溶液10mLを使用した以外は比較例1と同様にしてチタニア上にロジウム、ルテニウム、鉄、ニッケル又は金を担持した表1に示す触媒（金属担持量は全て1.3質量%）を得た。

【0072】（比較例8）実施例1と同様のチタニア粉末10gと市販の白金粉末（22mesh、アヅマックス社製）0.13gとを乳鉢に入れ、乳棒にて十分に混合することにより、チタニア粉末と白金粉末との混合物からなる表1に示す触媒（白金担持量1.3質量%）を得た。

【0073】（比較例9～13）比較例8で用いた市販の白金粉末に代えて、

比較例9：パラジウム粉末（アヅマックス社製）0.13g

比較例10：ルテニウム粉末（200mesh、アヅマックス社製）0.13g

比較例11：鉄粉末（アヅマックス社製）0.13g

比較例12：ニッケル粉末（300mesh、アヅマックス社製）0.13g

比較例13：金粉末（20mesh、アヅマックス社製）0.13g

を使用した以外は比較例1と同様にしてチタニアと、上記各金属粉末（パラジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、ニッケル及び金）との混合物からなる表1に示す触媒（金属担持量は全て1.3質量%）を得た。

【0074】〔イオン化ポテンシャルの測定〕以下に示す装置及び手順に基づき実施例1～17及び比較例1～13の各触媒について、担体に担持されている状態における金属超微粒子のイオン化ポテンシャルXと、単独で存在している状態における前記金属のイオン化ポテンシャルY[eV]とを求めた。その結果を表1に示す。

【0075】イオン化ポテンシャルの測定装置としては、理研計器社製、表面分析装置AC-2を用いた。この装置は、低エネルギー電子計測装置を備えており、大気中において測定サンプルの紫外線励起により発生する光電子を計数することにより、測定サンプルの表面分析（イオン化ポテンシャルの測定）を行うものである。

【0076】ここで、上記の実施例1～17及び比較例1～13の各触媒に担持されている金属超微粒子のイオン化ポテンシャルXの測定用の測定サンプルとしては、各触媒自体を用いた。

【0077】一方、上記の実施例1～17及び比較例1～13の各触媒に担持されている前記金属のイオン化ポテンシャルYの測定用のサンプルとしては、各金属超微粒子を構成する金属からなる標準サンプル（底面が7mmφの円で厚さが0.5mmである金属片）を用いた。

【0078】すなわち、実施例1～7、実施例14～17、比較例1、比較例2及び比較例8の各触媒の白金のイオン化ポテンシャルYの測定用のサンプルとしては、

上記の大きさの白金片（アヅマックス社製、純度 99.999%）を用いた。

【0079】また、実施例 8、実施例 9、比較例 3 及び比較例 9 の各触媒のパラジウムのイオン化ポテンシャル Y の測定用のサンプルとしては、上記の大きさのパラジウム片（アヅマックス社製、純度 99.999%）を用いた。

【0080】また、実施例 10、比較例 4 及び比較例 10 の各触媒のルテニウムのイオン化ポテンシャル Y の測定用のサンプルとしては、上記の大きさのルテニウム片（アヅマックス社製、純度 99.999%）を用いた。

【0081】更に、実施例 11、比較例 5 及び比較例 11 の各触媒の鉄のイオン化ポテンシャル Y の測定用のサンプルとしては、上記の大きさの鉄片（アヅマックス社製、純度 99.999%）を用いた。

【0082】また、実施例 12、比較例 6 及び比較例 12 の各触媒のニッケルのイオン化ポテンシャル Y の測定用のサンプルとしては、上記の大きさのニッケル片（アヅマックス社製、純度 99.999%）を用いた。

【0083】更に、実施例 13、比較例 7 及び比較例 13 の各触媒の金のイオン化ポテンシャル Y の測定用のサンプルとしては、上記の大きさの金片（アヅマックス社製、純度 99.999%）を用いた。

【0084】また、各測定サンプルのイオン化ポテンシャル（イオン化ポテンシャル X 及びイオン化ポテンシャル Y）の測定条件は、

環境温度：20℃、

相対湿度：60%、

計測時間：10 s / ポイント、

光量設定：500 nW / cm²、

エネルギー走査範囲：3.4 ~ 6.2 eV、

紫外線スポット径：2 mm、

SQ 単位光量子：1 × 10¹⁰ 個・cm⁻²・s

とした。

【0085】各測定サンプルのイオン化ポテンシャル（イオン化ポテンシャル X 及びイオン化ポテンシャル

Y）の測定手順は、先ず、前述の各測定サンプルを深さ 1 mm、直径 7 mm のアルミニウム製のパンに入れて、装置内にセットした。このとき、各測定サンプル表面と装置の紫外線照射位置との距離が 2 mm となるように調節した。

【0086】そして、上記の測定条件のもとで、各測定サンプル表面に紫外線を波長を変化させながら照射し、各測定サンプル表面から光電子が放出され始めるときの限界の光電子放出エネルギー値を測定した。

【0087】なお、各測定サンプルのイオン化ポテンシャル（イオン化ポテンシャル X 及びイオン化ポテンシャル Y）の算出は、装置に付属の仕事関数算出プログラムに従い、計数値（CPS）の平方根と、これに対する紫外線励起エネルギーとをプロットしたグラフにおける直線部分をバックグラウンドと交わる点へ外挿し、その点におけるエネルギー値をイオン化ポテンシャルとした。

【0088】[アセトアルデヒド浄化性能評価試験] 実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 20 の触媒をそれぞれ 0.1 g、モデルガスとして 20 ppm アセトアルデヒド含有ガス（O₂ 20% / N₂ バランス）を 10 リットル用いて、以下の条件下でガスを触媒に連続的に接触させ、アセトアルデヒド濃度の経時変化から各触媒によるアセトアルデヒド浄化性能を評価した。

【0089】評価装置としては循環閉鎖系の装置を使用し、20 ppm アセトアルデヒド含有ガス 10 L を流速 5 L / min で循環させて触媒に接触させ、10 分毎にサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてアセトアルデヒドの濃度を測定した。なお、装置内には光が照射しないように遮光した状態とし、温度は 20℃ に維持した。

【0090】得られたアセトアルデヒドの残存濃度の経時変化を時間に対して対数表示し、その傾きから触媒活性の指標として反応速度定数を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【0091】

【表 1】

	担体	金属超微粒子			担持方法	Y /eV	X /eV	反応速度 定数 /min ⁻¹
		種類	粒径 /nm	担持量 /質量%				
実施例 1	TiO ₂	Pt	1 \geq	1.3	超臨界法	5.6	5.1	37 $\times 10^{-3}$
実施例 2	TiO ₂	Pt	1 \geq	0.05	高温高压法	5.8	5.2	14 $\times 10^{-3}$
実施例 3	TiO ₂	Pt	1 \geq	0.2	高温高压法	5.6	5.3	21 $\times 10^{-3}$
実施例 4	TiO ₂	Pt	1 \geq	1.0	高温高压法	5.6	6.3	25 $\times 10^{-3}$
実施例 5	TiO ₂	Pt	1 \geq	2.0	高温高压法	5.6	5.2	35 $\times 10^{-3}$
実施例 6	TiO ₂	Pt	1 \geq	5.0	高温高压法	5.6	5.3	27 $\times 10^{-3}$
実施例 7	TiO ₂	Pt	1 \geq	7.0	高温高压法	5.6	5.1	30 $\times 10^{-3}$
実施例 8	TiO ₂	Pd	1 \geq	1.3	超臨界法	5.5	4.9	23 $\times 10^{-3}$
実施例 9	TiO ₂	Pd	1 \geq	0.5	高温高压法	5.6	5.0	21 $\times 10^{-3}$
実施例 10	TiO ₂	Ru	1 \geq	1.3	超臨界法	4.7	4.2	16 $\times 10^{-3}$
実施例 11	TiO ₂	Fe	1 \geq	1.3	超臨界法	4.5	4.1	14 $\times 10^{-3}$
実施例 12	TiO ₂	Ni	1 \geq	1.3	超臨界法	5.1	4.7	19 $\times 10^{-3}$
実施例 13	TiO ₂	Au	1 \geq	0.5	高温高压法	5.0	4.7	17 $\times 10^{-3}$
実施例 14	Al ₂ O ₃	Pt	1 \geq	1.3	超臨界法	5.6	5.2	23 $\times 10^{-3}$
実施例 15	SiO ₂	Pt	1 \geq	1.3	超臨界法	5.6	5.3	17 $\times 10^{-3}$
実施例 16	CeO ₂	Pt	1 \geq	1.3	超臨界法	5.6	5.0	18 $\times 10^{-3}$
実施例 17	活性炭	Pt	1 \geq	1.3	超臨界法	5.6	5.2	31 $\times 10^{-3}$
比較例 1	TiO ₂	Pt	10	1.3	含浸法	5.8	5.6	12 $\times 10^{-3}$
比較例 2	Al ₂ O ₃	Pt	10	1.3	含浸法	5.6	5.6	4 $\times 10^{-3}$
比較例 3	TiO ₂	Pd	10	1.3	含浸法	5.6	5.6	11 $\times 10^{-3}$
比較例 4	TiO ₂	Ru	10	1.3	含浸法	4.7	4.6	11 $\times 10^{-3}$
比較例 5	TiO ₂	Fe	10	1.3	含浸法	4.5	4.5	10 $\times 10^{-3}$
比較例 6	TiO ₂	Ni	10	1.3	含浸法	5.1	5.1	9 $\times 10^{-3}$
比較例 7	TiO ₂	Au	10	1.3	含浸法	5.0	5.0	11 $\times 10^{-3}$
比較例 8	TiO ₂	Pt	10	1.3	混合法	5.6	5.6	8 $\times 10^{-3}$
比較例 9	TiO ₂	Pd	10	1.3	混合法	5.6	5.6	8 $\times 10^{-3}$
比較例 10	TiO ₂	Ru	10	1.3	混合法	4.7	4.7	8 $\times 10^{-3}$
比較例 11	TiO ₂	Fe	10	1.3	混合法	4.5	4.5	8 $\times 10^{-3}$
比較例 12	TiO ₂	Ni	10	1.3	混合法	5.1	5.2	8 $\times 10^{-3}$
比較例 13	TiO ₂	Au	10	1.3	混合法	5.0	5.1	8 $\times 10^{-3}$

【0092】表1に示した結果から明らかなように、式

(1)の条件(表中の(Y-X)の値を参照)を満たす本発明の触媒(実施例1~17)によれば、常温でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して非常に高い触媒活性を示すことが確認された。かかる本発明の触媒によって達成される触媒活性は、金属微粒子の粒径が担持された比較例1~13の触媒に比べて顕著に高い活性であった。

【0093】従って、かかる効果は、金属酸化物粒子又は炭素質材料粒子の触媒作用と金属超微粒子の触媒作用との相乗効果を伴うものであり、当業者の予想を遥かに超えた効果であることが確認された。

*

*【0094】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の低温有害ガス浄化触媒によれば、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等といった有害ガスを常温あるいは従来よりも低温であってもより確実に浄化することが可能となる。従って、本発明の低温有害ガス浄化触媒は、常温で空気中のアルデヒド類等の有害ガスを浄化するための「常温空気浄化用触媒」、あるいは、200℃以下という低温で排ガス中のNO_x、CO等の有害ガスを浄化するための「低温排ガス浄化用触媒」として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

B 0 1 J 23/63

B 0 1 D 53/36

C

23/745

B 0 1 J 23/74

3 0 1 A

23/755

3 2 1 A

F 0 1 N 3/10

23/56

3 0 1 A

(72)発明者 林 宏明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内